

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**

PCT/EP04/7779



REC'D 08 SEP 2004

WIPO	PCT
------	-----

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	103 37 112.5
Anmeldetag:	11. August 2003
Anmelder/Inhaber:	Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt/DE
Bezeichnung:	Immobilisierbare N-heterozyklische Carbene
IPC:	C 07 F, C 07 B, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



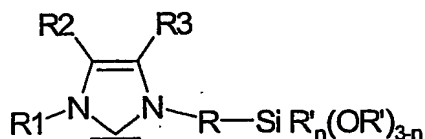
Dziennik

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

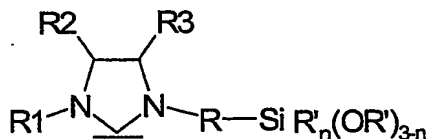
Immobilisierbare N-heterozyklische Carbene

Immobilisierbare N-heterozyklische Carbene

Die Erfindung betrifft immobilisierbare N-heterozyklische Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

die eine $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ tragende Gruppe an einem der beiden Stickstoff-Atome des Heterozyklus enthalten. Gegenstand der Erfindung ist auch die Immobilisierung dieser Verbindungen auf Oberflächen anorganischer Oxide. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung sowohl der ungeträgerten als auch der immobilisierten Verbindungen als Liganden für immobilisierbare und immobilisierte Katalysatoren.

1. Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

Beispiele von N-heterozyklischen Carbenen sind in WO 97/34875, WO 98/27064, WO 01/77081 und z.B. in *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606(1)*, 49 und *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1343 beschrieben. In den meisten Fällen tragen die Substituenten an den beiden Stickstoffatomen Kohlenwasserstoffreste. N-heterozyklische Carbene mit Donor-tragenden Gruppen an den Stickstoffatomen wie -OR, -NR₂ und -PR₂ sind u.a. in *Chem. Eur. J.* **1996**, *12*, 1627 beschrieben. Das Ziel dieser Arbeiten war es, chelatisierende N-heterozyklische Carbene als Komplexliganden zugänglich zu machen. Die hergestellten Koordinationsverbindungen mit N-heterozyklischen Carben-Liganden haben sich als äußerst effektive homogene Katalysatoren für eine Vielzahl von katalytischen Reaktionen bewährt. Die Abtrennung der homogenen Katalysatoren von den Reaktionsprodukten ist jedoch ein kostenintensiver und aufwendiger Vorgang. Es wäre daher von großem Vorteil, auf einem Träger immobilisierte, homogene Katalysatoren, in den katalytischen Prozessen

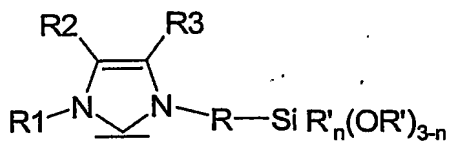
einzusetzen. Solche immobilisierten Katalysatoren ließen sich sehr einfach durch Filtration von den Reaktionsprodukten abtrennen.

Die Immobilisierung von Katalysatoren ist insbesondere dann von großem Interesse, wenn der Katalysator sehr teuer ist. Er könnte auf diese Weise recycelt werden und im nächsten katalytischen Prozess wieder eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist sie auch, wenn die Reaktionsprodukte des katalytischen Prozesses nicht mit Übergangsmetallen, wie sie in den Komplexverbindungen vorhanden sind, verunreinigt sein dürfen. Letzteres trifft besonders bei Produkten für pharmazeutische Anwendungen zu. Die hier beschriebenen Probleme können durch die Bereitstellung und Verwendung von immobilisierbaren Liganden, welche in Nachfolgereaktionen in immobilisierbare katalytisch aktive Koordinationsverbindungen überführt werden können, gelöst werden.

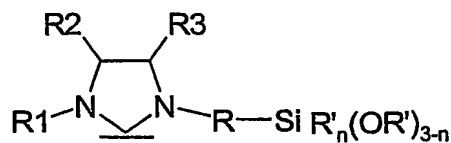
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, immobilisierbare sowie immobilisierte N-heterozyklische Carbene zur Verfügung zu stellen, die sowohl als solche als auch in immobilisierter Form als Katalysatoren einsetzbar sind und sich in einem einfachen und preiswerten Verfahren herstellen lassen. Aufgabe der Erfindung war es auch entsprechende immobilisierbare N-heterozyklische Carbene mit hoher Stabilität zur Verfügung zu stellen, die sich auf einem geeigneten Träger, insbesondere auf anorganischen Oxiden als Trägermaterialien, kovalent anbinden lassen und anschließend in ausreichend großer Menge auf der Träger-Oberfläche für Anwendungsreaktionen zur Verfügung stehen. Hierzu sollten sie fest auf der Oberfläche verankerbar sein und sich nicht durch Zugabe von Lösemitteln wieder von der Oberfläche gelöst werden.

2. Beschreibung der Erfindung

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch immobilisierbare N-heterozyklische Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II):



(I)



(II)

die eine $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ tragende Gruppe an einem der beiden Stickstoff-
Atome des Heterozyklus enthalten und
worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht
mehr als 30 C-Atomen mit

A geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach
ungesättigter $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl
über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt
4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im
Cycloalkylrest eine CH_2 - oder CH -Gruppe durch N, NH, NA, O
und/oder S ersetzt sein kann,

Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,
Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, mit insgesamt nicht mehr
als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, CO-AOH,
COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO_2 , $=\text{NH}$, $=\text{O}$
sein können,

Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder
aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder
S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach
durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA,
OH, CN, CONHA, NO_2 , $=\text{NH}$, $=\text{O}$ substituiert sein kann,

R' unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar, A-Ar, A-Ar-A,
mit 1 - 12 C-Atomen,

R1 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen,
worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein
unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z
substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter
oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter
aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter,

ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und R2 und R3 unabhängig voneinander H, Z, Hal oder A, Ar, AAr, mit 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff, mit

Hal F, Cl, Br oder I,

Z unabhängig von der Position in R1, R2 und R3 Si-, N-, P-, O- oder S-Atome aufweisende funktionelle Gruppen, A oder Ar, und

n 0, 1, 2 bedeuten.

Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch die Bereitstellung von Verbindungen, wie sie durch die Unteransprüche 2 bis 6 charakterisiert sind, und ganz besonders durch die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

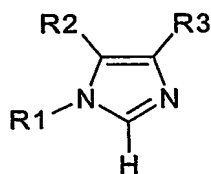
1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden

- 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
5 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
10 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
15 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
20 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
25 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
30 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
35 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden

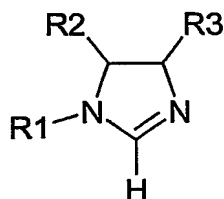
1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 5 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur
 Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), in dem
 ein substituiertes Imidazol der allgemeinen Formel (III)



(III)

bzw. ein substituiertes 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (IV)

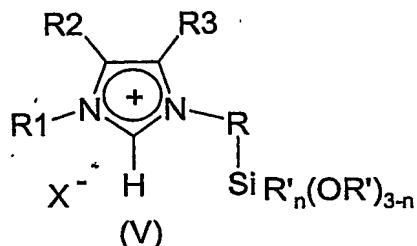


(IV)

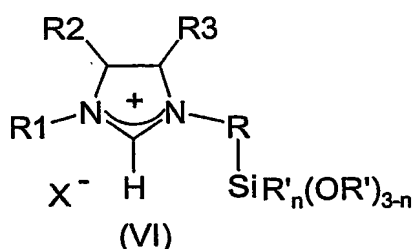
mit einem Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen der
 allgemeinen Formel



gegebenenfalls in einem inerten aprotischen organischen
 Lösungsmittel zu Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen der
 allgemeinen Formel (V)



bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze der allgemeinen Formel (VI)



wobei in den allgemeinen Formeln R, R', R1, R2 und R3 die oben gegebenen Bedeutungen annehmen können und X⁻ ein Anion aus der Gruppe F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ sein kann,

umgesetzt wird

und

die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) oder (VI), entweder direkt in dem erhaltenen Reaktionsgemisch oder nach erfolgter Abtrennung und gegebenenfalls Aufreinigung, mit einer Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), Metallhydride (MH), Metallamide (MNH₂), und/oder Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel, das gegebenenfalls bereits zur Durchführung der vorherigen Umsetzung zugesetzt worden ist, zu den Carbenen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II) umgesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahren gemäß der Ansprüche 9 bis 14.

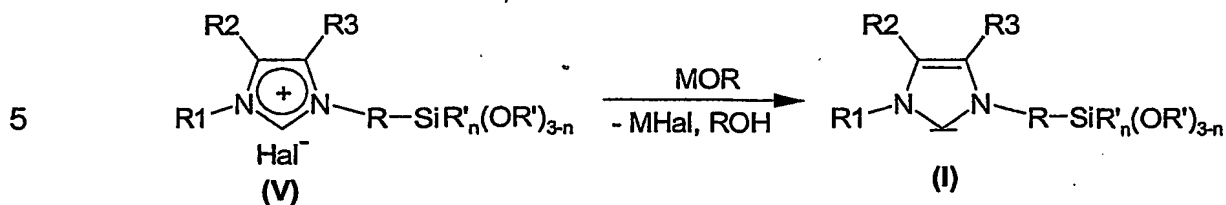
Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoff für die Herstellung von immobilisierten N-heterozyklischen Carbenen der allgemeinen Formeln (I) und (II), von immobilisierbaren N-

heterozyklischer Carben-Komplexen, die Hauptgruppenmetall-Atome, Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten, sowie die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Komplexliganden für die Katalysatorherstellung und als Ausgangsstoff zur Herstellung von immobilisierbaren Katalysatoren oder immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Katalysator-Liganden. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen oder die Verwendung als Katalysator-Liganden in katalytischen Reaktionen, bevorzugt als Liganden von Katalysatoren, die in C,C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisierungen Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen eingesetzt werden. Erfindungsgemäß können Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Reaktionsmedien oder als Lösungsmittel in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen, als Lösungsmittel in 2-Phasen-Reaktionen oder als Ausgangsstoffe für immobilisierte Reaktionsmedien, oder als Separationsmedien zur Auftrennung von Stoffgemischen und als Medium zur Aufreinigung von Reaktionsprodukten (Scavenger-Funktion).

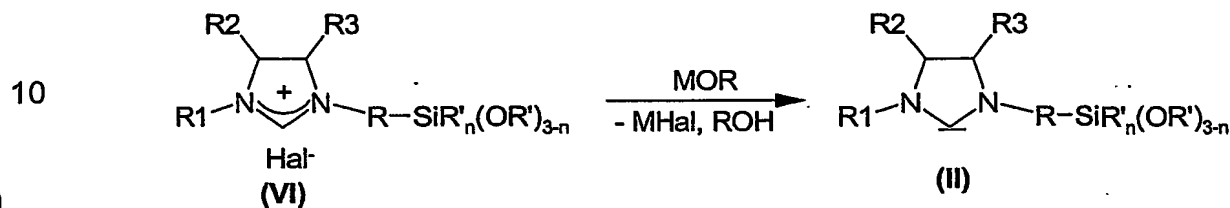
Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erfolgt durch Umsetzung von Trialkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (V) bzw. Trialkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (VI) gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichungen Gl. 1 bzw. Gl. 2 mit einer Base wie z.B. einem Metallalkoholat der allgemeinen Formel MOR oder einer Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallhydride, MH, Metallamide, MNH_2 und Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel. Nach Abtrennung der Nebenprodukte lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhalten.

Im Fall der Verwendung eines Metallalkoholats, MOR, als Base erfolgt die Umsetzung nach folgenden Reaktionsgleichungen:

Gl. 1



Gl. 2



15 Bei Verwendung der anderen Basen erfolgen die Umsetzungen analog.

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Komplexligenanden für die Herstellung immobilisierbarer N-heterozyklischer Carben-Komplexe und als Liganden in katalytischen Reaktionen. Weiter lassen sie sich verwenden als Ausgangsstoff zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carbene.

20

Die Immobilisierung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erfolgt auf anorganische Oxide durch Reaktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) mit einem anorganischen Oxid und einem Lösemittel. Dabei reagieren die aktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche des Metalloxids mit der Silyl-Gruppe der Verbindungen (I) und (II) unter Bildung einer oder mehrerer kovalenter Si-O-Si-Bindungen und einem Alkohol als Nebenprodukt, welcher durch Waschen mit einem Lösungsmittel oder durch Trocknen im Hochvakuum entfernt werden kann.

25

30

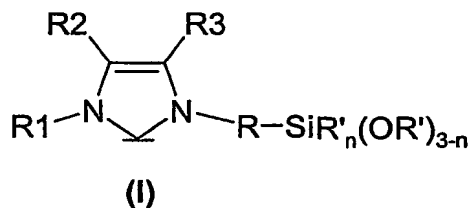
Die auf anorganischen Oxiden immobilisierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich als immobilisierte Carben-Liganden für die Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Komplexe und als immobilisierte Liganden in katalytischen Reaktionen verwenden.

35

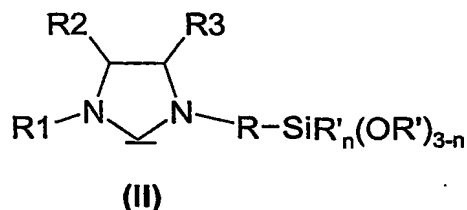
Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) im Vergleich zum Stand der Technik sind: die Verbindungen sind kovalent auf einem Träger immobilisierbar. Damit sind sie und auch alle aus ihnen herstellbaren Carben-Komplexverbindungen in Anwendungsreaktionen von den Reaktionslösungen bzw. Reaktionsprodukten sehr einfach abtrennbar. Damit können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) und alle aus ihnen herstellbaren Carben-Komplexverbindungen recycelt werden. Dies führt zur Einsparung von Prozesskosten in allen Anwendungsreaktionen insbesondere in katalytischen Reaktionen unter Verwendung teurer Übergangsmetallkatalysatoren. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind sehr einfach und in quantitativen Ausbeuten zugänglich.

3. Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) stellen 1,3-disubstituierte Imidazol-2-ylidene und 1,3-disubstituierte Imidazolin-2-ylidene dar. In Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



liegt ein 4,5-ungesättigter Distickstoffheterozyklus und in Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



ein gesättigter Distickstoffheterozyklus vor. In beiden Verbindungstypen sind an die beiden Stickstoffatome des Heterozyklus Substituenten gebunden, wobei mindestens einer der beiden Substituenten eine Silylgruppe

$\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ trägt. Das Kohlenstoffatom in 2-Position des Heterozyklus (zwischen den beiden Stickstoffatomen) ist ein zweibindiges Carben-Kohlenstoff-Atom mit einem freien Elektronenpaar.

- 5 An mindestens einem der beiden Stickstoff-Atome des Heterozyklus ist eine $\text{R-SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ Gruppe gebunden, wobei der $\text{Si}(\text{OR}')_{3-n}$ Baustein zu einer nachfolgenden Reaktion mit einem Metalloxid, welches aktive OH-Gruppen auf der Oberfläche besitzt, befähigt ist.
- 10 R' in der $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Einheit ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, wobei $n = 0, 1$ oder 2 sein kann, bevorzugt 0 und 1 und ganz bevorzugt 0 . Dieser Kohlenwasserstoffrest R' kann unabhängig von der Stellung im Molekül unterschiedliche Bedeutungen annehmen und geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A),
- 15 aromatisch (Ar) oder alkylaromatisch (AAr, AarA), gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.
A und Ar können dabei alle im folgenden gegebenen Bedeutungen annehmen.
- 20 Bevorzugt ist R' ein geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter, oder zyklischer gesättigter oder ein- oder mehrfach ungesättigter, Alkyl-Rest mit $1 - 12$ C-Atomen. Besonders bevorzugt ist R' ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter Alkylrest mit $1 - 7$ C-Atomen, also eine Untergruppe aus der Alkylgruppe A,
- 25 die im folgenden noch näher definiert wird.
- R' kann also bevorzugt die Bedeutungen
- Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-
- 30 , 2- oder 3-Methylbutyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1-Ethylpropyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), Hexyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1- oder 2-Ethylbutyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-Ethyl-1-methylpropyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-Ethyl-2-methylpropyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl,
- 35 Undecyl oder Dodecyl annehmen.

Ganz besonders bevorzugt ist R' ein C₁-C₄-Alkylrest aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl.

In SiR'_n(OR')_{3-n} kann R' aber auch

- 5 Alkenyl Vinyl, Propenyl, 1,2-Propadienyl, Butenyl, Butadienyl, Pentenyl, 1,2-, 1,4-, 1,3-Pentadienyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, Hexenyl, 1,5-Hexadienyl, 2-Methyl-1,3-butadienyl, 2,3-Dimethyl-1,3-butadienyl, Isopentenyl,
- 10 Cycloalkenyl Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl und
- Alkynyl Ethinyl, 1,2-Propinyl, 2-Butinyl, 1,3-Butadiinyl Pentinyl oder Hexinyl bedeuten.

15

Je größer die Zahl der Alkoxy-Reste in der SiR'_n(OR')_{3-n}-Gruppe ist und damit je kleiner n ist, desto größer kann die Anzahl der kovalenten Bindungen zwischen dem Metalloxid und den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach der Immobilisierung sein.

- 20 Die SiR'_n(OR')_{3-n} Gruppe ist über einen Kohlenwasserstoffrest R mit dem Stickstoff-Atom des Heterozyklus verbunden.

Der Kohlenwasserstoffrest R ist bevorzugt ein Rest mit 1 – 30 C-Atomen. Dieser Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder heteroaromatisch (Het) und gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.

25

Der Kohlenwasserstoffrest R kann ein Rest A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, A-Het, A-Het- sein, wobei jeweils die Gruppen A, Ar und Het die im folgenden gegebenen Bedeutungen annehmen können.

30

A geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter oder zyklischer Alkylrest A mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, oder 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen.

35

Alkylen hat die gleichen Bedeutungen wie für A angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkyl zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

5 A ist beispielsweise eine Alkylengruppe ausgewählt aus der Gruppe Methylen ($-\text{CH}_2-$), Ethyl ($-\text{C}_2\text{H}_4-$), Propyl ($-\text{C}_3\text{H}_6-$), Isopropyl ($-\text{C}_3\text{H}_6-$), Butyl ($-\text{C}_4\text{H}_8-$), Isobutyl ($-\text{C}_4\text{H}_8-$), sek.-Butyl ($-\text{C}_4\text{H}_8-$) oder tert.-Butyl ($-\text{C}_4\text{H}_8-$), ferner auch Pentyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1-, 2- oder 3-Methylbutyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1-Ethylpropyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), Hexyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1- oder 2-Ethylbutyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-Ethyl-1-methylpropyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-Ethyl-2-methylpropyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl sein.

15 A kann auch eine Cycloalkylengruppe mit 3 – 30 C-Atomen sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkylen. Hierin kann Cycloalkyl gesättigt, ungesättigt, gegebenenfalls über eine oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein. Auch kann
20 bzw. können ein oder mehrere H-Atome(e) durch andere Substituenten in der Cycloalkylengruppe ersetzt sein.

Cycloalkyl bedeutet vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, 3-Menthyl oder Campher-10-yl (bicyclisches Terpen), Dekalin, Bicycloheptan, wobei diese Gruppen über ein oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein können.

In diesem Fall bedeutet Cycloalkyl bevorzugt 1,2-Cyclopropyl, 1,2- oder 1,3-Cyclobutyl, 1,2- oder 1,3-Cyclopentyl, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, ferner 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl. Die genannten Gruppen können
30 aber auch als R3 in substituierter oder unsubstituierter Form an den zweiten Imidazolstickstoff gebunden sein.

35 A kann auch eine ungesättigte Alkenyl- oder Alkynyl-Gruppe mit 2 – 20 C-Atomen sein, die sowohl an den Imidazol-Stickstoff oder einen Imidazol-Kohlenstoff als auch an die $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein kann.

Alkenyl-Gruppen können geradkettig, verzweigte oder zyklische C2-C30-Alkenyle sein, vorzugsweise geradkettige, verzweigte zyklische C2-C9-Alkenyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl.

5

Cycloalkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkenyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkenyle, besonders bevorzugt C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl.

10

Alkynyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkinyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl.

15

Sind Alkenyl, Cycloalkenyl oder Alkynyl Bestandteil des Kohlenwasserstoffrests R, weisen sie selbstverständlich die gleichen Bedeutungen auf mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkenyl oder vom Alkynyl zum nächsten Bindungsnachbarn im Molekül geknüpft ist.

20

Ar ist ein ein- oder mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 – 30 C-Atomen, der ein oder mehrfach substituiert oder unsubstituiert sein kann.

25

Arylgruppen können bevorzugt C6-C10-Aryle sein, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryle können C7-C18-Alkylaryle sein, vorzugsweise Toluy l oder Mesityl.

Bevorzugt bedeutet

30

Ar substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, welches durch A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Nitro, Cyan, Formyl, Acetyl, Propionyl, Trifluormethyl, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyloxy, Sulfonamido, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylsulfonamido, Ethylsulfonamido, Propylsulfonamido, Butylsulfonamido, Dimethylsulfonamido,

35

Phenylsulfonamido, Carboxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Aminocarbonyl mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, wobei Ar nicht mehr als 20 C-Atome aufweist, wenn es durch A substituiert ist und/oder an A gebunden ist.

5

Vorzugsweise bedeutet

Ar unsubstituiertes, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, und im einzelnen bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl

10

o-, m- oder p-Cyanphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylthiophenyl, o-, m- oder p-Methylsulfinylphenyl, o-, m- oder p-Methylsulfonylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-Methylaminophenyl, o-, m- oder p-Dimethylaminophenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl,

15

2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl,

20

2-Chlor-3-methyl-, 2-Chlor-4-methyl-, 2-Chlor-5-methyl-, 2-Chlor-6-methyl-, 2-Methyl-3-chlor-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-5-chlor-, 2-Methyl-6-chlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-5-methyl- oder 3-Methyl-4-chlorphenyl, 2-Brom-3-methyl-, 2-Brom-4-methyl-, 2-Brom-5-methyl-, 2-Brom-6-methyl-, 2-Methyl-3-brom-, 2-Methyl-4-brom-, 2-Methyl-5-brom-, 2-Methyl-6-brom-, 3-Brom-4-methyl-, 3-Brom-5-methyl- oder 3-Methyl-4-bromphenyl, 2,4- oder 2,5-Dinitrophenyl, 2,5- oder 3,4-Dimethoxyphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trichlorphenyl, 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Iodphenyl, 4-Fluor-3-chlorphenyl, 4-Fluor-3,5-dimethylphenyl, 2-Fluor-4-bromphenyl, 2,5-Difluor-4-bromphenyl, 2,4-Dichlor-5-methylphenyl, 3-Brom-6-methoxyphenyl, 3-Chlor-6-methoxyphenyl, 2-Methoxy-5-methylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl,

25

1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, Benzothiadiazol-5-yl oder Benzoxadiazol-5-yl, Naphthyl.

35

Arylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Ar angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom aromatischen System zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

- 5 Im einzelnen kann die mit Het bezeichnete Gruppe folgende Bedeutungen annehmen:

10 Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO₂, =NH, =O substituiert sein kann, mit Hal F, Cl, Br oder I.

Bevorzugt bedeutet

- 15 Het unsubstituiertes oder ein- oder zweifach durch Hal und/oder A substituiertes Chromen-2-on-yl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Piperidiny, 1-Methyl-piperidiny, Indolyl, Thiopenyl, Furyl, Imidazolyl, Pyrazolyl Oxazolyl, Isoxazolyl Thiazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Thienyl, 20 Tetrazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Thiopyranyl, Pyridaziny, Pyrazyl, Benzofuryl, Benzothienyl, Indolyl, [2,1,3]-Benzothiadiazolyl, Benzimidazolyl, Benzopyrazolyl, Benzoxazolyl, Benzisoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Benz-2,1,3-oxadiazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Cinnoliny, 25 wobei Substituenten A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod sein können

- 30 Het besonders bevorzugt 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 1-, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isotiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 1-Methyl-piperidin-4-yl oder Piperidin-4-yl. 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidiny, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -3- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3-
- 35

5 oder 4-4-H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-
6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-,
4-, 5-, 6- oder 7-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-,
6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-,
6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-,
6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 2-,
3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-
Isochinolyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyll, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-,
Chinazolinyl, 4- oder 5-Isoindolyl, 5- oder 6-Chinoxalinyll, 2-, 3-, 5-, 6-,
7- oder 8-2H-Benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 1,3-Benzodioxol-5-yl,
10 1,4-Benzodioxan-6-yl, 2,1,3-Benzothiadiazol-4- oder -5-yl, 2,1,3-Benzoxadiazol-5-yl oder Chromenyl.

15 Die heterocyclischen Reste können auch teilweise oder vollständig hydriert sein und die folgenden Bedeutungen annehmen:

Het 2,3-Dihydro-2-, -3-, -4- oder -5-furyl, 2,5-Dihydro-2-, -3-, -4- oder 5-furyl, Tetrahydro-2- oder -3-furyl, 1,3-Dioxolan-4-yl, Tetrahydro-2- oder -3-thienyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 2,5-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl, 20 Tetrahydro-1-, -2- oder -4-imidazolyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrazolyl, Tetrahydro-1-, -3- oder -4-pyrazolyl, 1,4-Dihydro-1-, -2-, -3- oder -4-pyridyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder -6-pyridyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Piperidinyl, 2-, 3- oder 4-Morpholinyl, 25 Tetrahydro-2-, -3- oder -4-pyranyl, 1,4-Dioxanyl, 1,3-Dioxan-2-, -4- oder -5-yl, Hexahydro-1-, -3- oder -4-pyridazinyl, Hexahydro-1-, -2-, -4- oder -5-pyrimidinyl, 1-, 2- oder 3-Piperazinyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-chinolyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-isochinolyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8- 3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 2,3-Methylenedioxyphenyl, 3,4-Methylenedioxyphenyl, 2,3-Ethylenedioxyphenyl, 3,4-Ethylenedioxyphenyl, 3,4-(Difluormethylenedioxy)-phenyl, 2,3-Dihydro-35 benzofuran-5- oder 6-yl, 2,3-(2-Oxo-methylenedioxy)-phenyl oder auch

3,4-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-6- oder -7-yl, ferner bevorzugt 2,3-Dihydrobenzofuranyl oder 2,3-Dihydro-2-oxo-furanyl.

5 Heterocycloalkylen bzw. Heterocycloarylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Het angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom heterozyklischen System zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

10 Heterocycloalkylen bedeutet vorzugsweise 1,2-, 2,3- oder 1,3-Pyrrolidiny, 1,2-, 2,4-, 4,5- oder 1,5-Imidazolidiny, 1,2-, 2,3-, oder 1,3-Pyrazolidiny, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Oxazolidiny, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4- Isox-
 15 azolidiny, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Thiazolidiny, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Isotiazolidiny, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4-Piperidiny, 1,4- oder 1,2-Piperaziny, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Tetrahydro-triazol-1,2- oder -1,4-yl, 1,2,4-Tetrahydro-triazol-1,2- oder 3,5-yl, 1,2- oder 2,5-Tetrahydro-tetrazoly, 1,2,3-Tetrahydro-oxadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-oxadiazol-2,3-, -3,4- oder -4,5-yl, 1,3,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 2,3- oder 3,4-Morpholiny, 2,3-, 3,4- oder 2,4-Thiomorpholiny.

20

Der Kohlenwasserstoffrest R ist ganz besonders bevorzugt eine Gruppe mit nicht mehr als 20 C-Atomen und nimmt Bedeutungen an, ausgewählt aus Verbindungen, welche zu den C₁-C₁₂-Alkylenen, C₃-C₁₀-Cycloalkylenen, bzw. über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenen

25 C₄-C₂₀-Cycloalkylenen, C₆-C₁₄-Arylenen oder den C₇-C₂₀-Alkylarylenen zählen und davon insbesondere bevorzugt eine C₁-C₄-Alkylen-Kette aus der Reihe Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen bzw. eine C₆-C₈-Arylen-Kette aus der Reihe -C₆H₄- und -C₆H₂Me₂- bzw. eine C₇-C₉-Alkylaryl-Kette aus der Reihe -CH₂C₆H₄-, -CH₂C₆H₂Me₂-, -CH₂C₆H₄CH₂- und -
 30 CH₂C₆H₂Me₂CH₂-.

R₁ ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, der alle Bedeutungen von A, Ar, AAr, AarA, Het, AHet, AHetA annehmen kann, in dem H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können. Dieser Kohlenwasserstoff-Rest
 35 kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder herteroaromatisch (Het) und gegebenenfalls ein- oder mehrfach

substituiert sein. Insbesondere handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffrest R1 um einen Rest, der sich stabilisierend auf die Carbenfunktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) auswirkt. H-Atome in R3 können durch funktionelle Gruppen Z, wie im
5 folgenden definiert, ersetzt sein.

Bevorzugt ist R1 ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest, und zwar wie oben beschrieben, ein aliphatischer Rest A, ein aromatischer Kohlenwasserstoff Ar aus den oben aufgezählten Gruppen oder ein heterozyklischer Substituent Het wie oben definiert.

10 Ganz bevorzugt ist R1 ein aliphatischer, ein zyklischer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 – 18 C-Atomen. Aus dieser Gruppe von Verbindungen erwiesen sich die Reste Phenyl, Toloyl, 2,6-Dimethylphenyl, Mesityl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl als besonders geeignet und führten zu besonders
15 vorteilhaften Eigenschaften der hergestellten Verbindungen.

R2 und R3 können unabhängig voneinander H sein oder alle Bedeutungen von Hal, A, Ar und AAr, wie oben angegeben, annehmen, wobei in A und Ar H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können, und Hal F, Cl, Br oder I bedeuten können. Besonders bevorzugt nehmen R2 und R3 die Bedeutungen von R1 an oder bedeuten H, Cl oder Br. Insbesondere bevorzugt bedeuten R2 und R3 unabhängig voneinander H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C₁-C₇-Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder mehrere H durch Z ersetzt sein
20 können.
25

Wie bereits beschrieben können in allen Kohlenwasserstoff-Resten R, R1, R2 und R3, insbesondere aber in R1, H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein und Si-, N-, P-, O- oder S-Atome tragen. Es können Silyl-
30 Gruppen sein oder Gruppen, die eine oder mehrere Alkohol-, Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktion besitzen, d. h. sie können u. a. Reste mit den Bedeutungen OA, NHA, NAA', PAA', CN, NO₂, SA, SOA, SO₂A, SO₂Ar, SiH₃ oder SiHAA'- oder SiAA'A" sein, wobei A, A' und A" unabhängig voneinander die
35 Bedeutungen von A gemäß der gegebenen Definition annehmen können. Sie können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol- (OA), Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-

Funktionen besitzen oder Silyl- (SiH_3 -) oder Silanyl-Gruppen (SiAlkyl_3 -) sein. Bevorzugt hat eine Gruppe Z die Bedeutung OA, NHA, NAA' und PAA'.

5 R2 und R3 können daher z.B. auch SO_3H , F, Cl, ein Hydroxyl, Alkanoyl- oder Cycloalkanoyl-Rest sein. R1, R2 oder R2 können Methoxy, Ethoxy, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl
10 bedeuten.

R1, R2 und R3 können auch Acylreste sein. Vorzugsweise können R1, R2, und R3 Acylreste mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 C-Atomen sein und z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Trifluoracetyl oder Benzoyl oder
15 Naphthoyl bedeuten. Weiterhin können R1, R2, und R3 Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl-Gruppen sein.

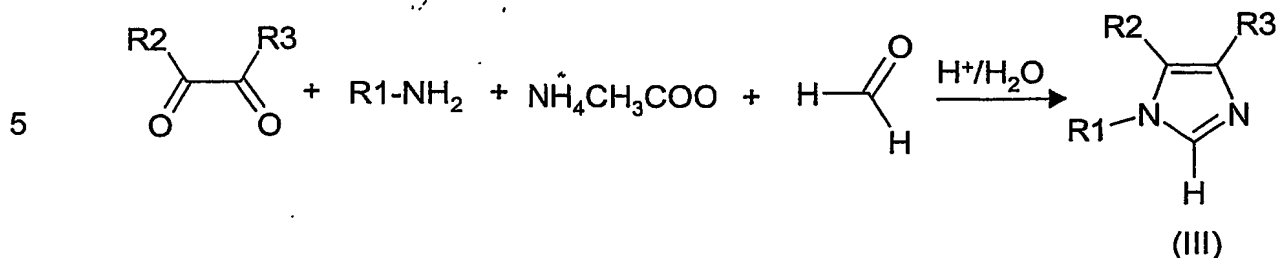
Es können auch in den Resten R1, R2 und R3 in Alkyl, Alkylen, Cycloalkyl, Cycloalkylen, Alkanoyl und Cycloalkanoyl jeweils eine, zwei- oder drei
20 Methylengruppen durch N, O und/oder S ersetzt sein.

Eine Kohlenwasserstoff-Gruppe in R1, R2 und R3 kann also die Bedeutungen von A, Ar oder AAr annehmen und eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Alkinylgruppe wie oben definiert sein, worin ein oder
25 mehrere H-Atome durch oben genannte funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können.

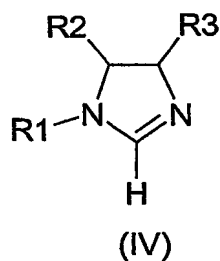
Die Grundkörper der für die Synthese der als Edukte benötigten substituierten Imidazole für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich analog der in der Patentschrift US-A-6,177,575 beschriebenen Synthesemethode gemäß der folgenden
30 allgemeinen Reaktionsgleichung herstellen:

35

Gl. 3

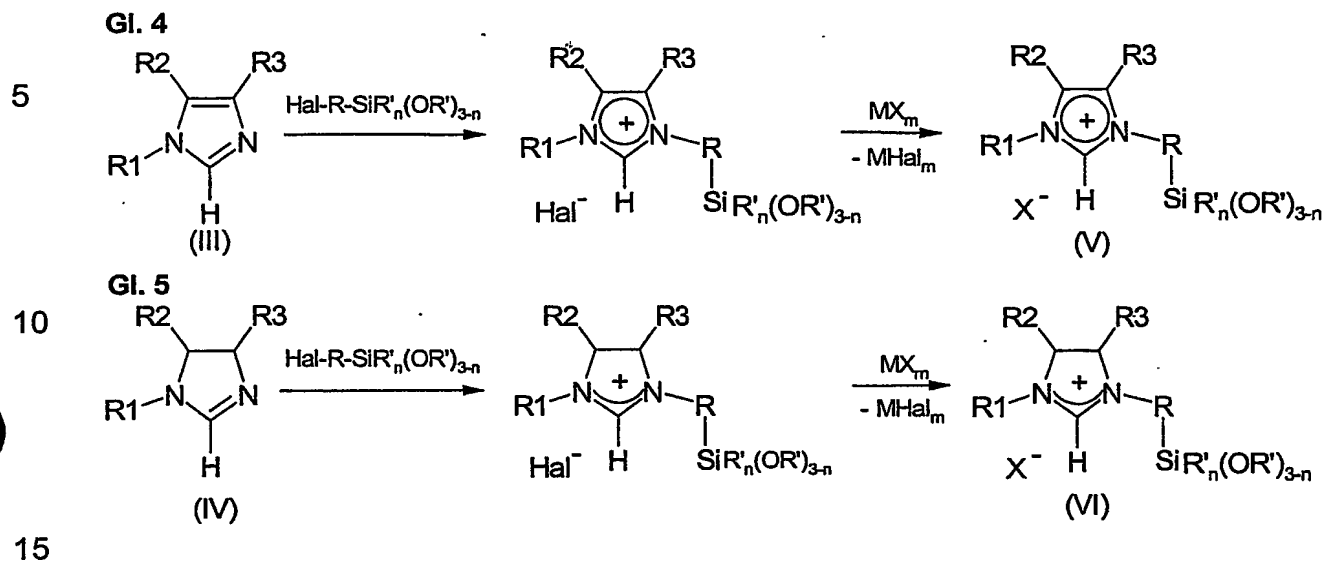


10 Die Synthese des Grundkörpers (IV) der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) (substituiertes 4,5-Dihydroimidazol) kann nach Methoden erfolgen, welche in Tetrahedron Lett. **1980**, 21, 885, Chem. Ber. **1965**, 98, 1342 und in DE-A-11 89 998 beschrieben sind.



25 Die Herstellung der am zweiten Stickstoffatom des Imidazolrings durch Silylgruppen substituierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) kann durch Umsetzung von substituiertem Imidazol der allgemeinen Formel (III) bzw. substituiertem 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (IV) mit Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen Hal-R-SiR'_n(OR')_{3-n} ohne Zugabe eines weiteren Lösemittels erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Reaktion in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel durchzuführen.

30



Die gebildeten Produkte lassen sich nach Beendigung der Reaktion als stabile Substanzen rein isolieren. Es entstehen dabei keine weiteren Nebenprodukte.

Zur Durchführung dieser Substitutionsreaktion können die Edukte gemeinsam in die Reaktionsapparatur gegeben werden und unter Inertgasatmosphäre bei guter Durchmischung bis auf die Reaktionstemperatur erhitzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden. Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert oder ohne Lösungsmittel als Feststoff bzw. Flüssigkeit zugegeben werden.

Je nach Reaktivität des eingesetzten Imidazols der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) erfolgt die Reaktion unter Einhaltung der Reaktionstemperatur innerhalb kurzer Zeit oder erfordert mehrere Tage. Die Reaktionszeit kann 15 Minuten bis 7 Tage betragen. Vorzugsweise beträgt sie 30 Minuten bis 6 Tage und ganz bevorzugt 30 Minuten bis 5 Tage.

Als geeignete Lösungsmittel zur Durchführung der Reaktion können inerte aprotische Lösungsmittel verwendet werden.

Als inerte Lösungsmittel eignen sich z.B. Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylol; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Dichlormethan; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol oder tert.-Butanol; Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan; Glykolether wie Ethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether (Methylglykol oder Ethylglykol), Ethylenglykoldimethylether (Diglyme); Ketone wie Aceton oder Butanon; Amide wie Acetamid, Dimethylacetamid oder Dimethylformamid (DMF); Nitrile wie Acetonitril; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid (DMSO); Schwefelkohlenstoff; Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure; Nitroverbindungen wie Nitromethan oder Nitrobenzol; Ester wie Ethylacetat, Wasser oder Gemische der genannten Lösungsmittel.

Besonders bevorzugt wird ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Ether verwendet.

Die Reaktion wird bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu diesem Zweck können Stickstoff oder Argon eingesetzt werden.

Das stöchiometrische Verhältnis der Edukte Heterozyklus zu Hal-R-SiR'_n(OR')_{3-n} liegt zwischen 1:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.

Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von 20 bis + 200 °C, vorzugsweise von 20 bis 100 °C und ganz bevorzugt zwischen 60 und 100 °C erfolgen. Die höchsten Ausbeuten werden bei der Siedetemperatur von Hal-R-SiR'_n(OR')_{3-n} erhalten.

Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird das Rohprodukt durch Extraktion oder Kristallisation aufgereinigt. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich als Substanzen rein isolieren und lassen sich anschließend analytisch und spektroskopisch charakterisieren.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erfolgt durch Umsetzung der Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (V) bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-

Dihydroimidazolium-Salze (VI) mit einer geeigneten Base in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln gemäß der Reaktionsgleichungen Gl. 1 und Gl. 2. Diese Umsetzung kann gegebenenfalls direkt nach der Herstellung der Imidazoliumsalzen (V) bzw. 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (VI) ohne vorherige Aufreinigung erfolgen. Für diese Umsetzung geeignete Basen sind Metallalkoholate der allgemeinen Formel MOR oder Basen ausgewählt aus der Gruppe der Metallhydride, MH, Metallamide, MNH₂ und Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel. Bevorzugt wird NH₃/NaH oder ein Metallalkoholat als Base eingesetzt. In verschiedenen Umsetzungen hat sich KO^tBu als ganz besonders geeignet erwiesen.

Die Durchführung Umsetzung der Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (V) bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (VI) mit einer geeigneten Base ist an sich unkritisch. Die Reaktion kann in einfacher Weise in Anlagen durchgeführt werden, in denen alle Teile und Vorrichtungen, die mit den Reaktionspartnern in Kontakt kommen, gegen die eingesetzten Chemikalien inert sind und keine Korrosions- oder Auslaugungserscheinungen zeigen. Entscheidend ist, dass die Anlage temperierbar ist, eine sichere Zu- und Abführung der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte bietet und Möglichkeiten zur intensiven Durchmischung der Reaktionslösung aufweist. Weiterhin sollte die Anlage es ermöglichen, unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten bzw. flüchtige Substanzen sicher abzuleiten. Dementsprechend kann die Reaktion auch in einer Glasapparatur, ausgestattet mit Rührer, Zu- und gegebenenfalls Ablauf, mit Rückflußkühler oder Kondensationskühler mit Ablauf, durchgeführt werden, wenn diese Apparatur auch die Möglichkeit zur Überlagerung mit Inertgas bietet. Die Reaktion kann aber auch in einer technischen Anlage durchgeführt werden, die gegebenenfalls aus rostfreiem Stahl und anderen geeigneten inerten Materialien gefertigt ist und die erforderlichen Vorrichtungen zur Temperierung, Zu- und Abführung der Edukte und Produkte aufweist.

Üblicherweise wird die Reaktion im Batch-Betrieb durchgeführt, insbesondere wenn die Reaktion langsam erfolgt.

Wenn größere Mengen der gewünschten Produkte der allgemeinen

Formeln (I) oder (II) hergestellt werden sollen und wenn es sich bei den umzusetzenden Edukten um reaktive Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) handelt, kann es sinnvoll sein, die Reaktion in einer entsprechenden Anlage durchzuführen, die für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist.

Zur Durchführung der Reaktion können alle Reaktionspartner gemeinsam im Reaktionsgefäß eingesetzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden.

Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel, ausgewählt aus den oben genannten inerten Lösungsmitteln, vorgelöst bzw. suspendiert sein. Bevorzugt werden als Lösungsmittel Ether, insbesondere bevorzugt zyklische Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran, verwendet.

Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen. Vorzugsweise wird unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Das stöchiometrische Verhältnis der Edukte Imidazoliumsalz [(V) bzw. (VI)] zur eingesetzten Base liegt zwischen 1:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:1.2.

Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -78°C bis $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von -40°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ und ganz bevorzugt zwischen 0°C und 30°C erfolgen.

Die Reaktionszeit beträgt 1 Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 2 Stunden und ganz bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde.

Nachdem gegebenenfalls gebildete feste Nebenprodukte durch Filtration und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt worden sind, kann das durch die Reaktion mit der Base gebildete Produkt (I) bzw. (II) durch Extraktion mit einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel abgetrennt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich in einfacher Weise ohne weiteren Aufwand ggfs. durch Kristallisation als

Substanzen rein isolieren und können spektroskopisch charakterisiert werden.

5 Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) können als Komplexliganden für die Herstellung immobilisierbarer N-heterozyklischer Carben-Komplexe, die Hauptgruppenmetall-Atome, Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten, verwendet werden. Zudem können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Liganden in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden, bevorzugt in C,C-
10 Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen. Weiterhin lassen sie sich als Ausgangsstoff zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carbene verwenden.

15 Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich auf anorganische Oxide, die aktive OH-Gruppen auf der Oberfläche enthalten, immobilisieren. Als anorganische Oxide können natürliche oder chemisch hergestellte partikuläre Oxide des Siliziums, Bors, Aluminium, Titan und des Zirkoniums sowie Oxidmischungen verwendet werden. Bei den Silizium-haltigen Materialien kann es sich um ein Kieselgel oder natürlich
20 vorkommendes Silikat handeln, welche sich von ketten-, band- und schichtförmigen Kieselsäuren ableiten. Es kann ein partikuläres oder monolithisches Material sein. Vorzugsweise werden die Oxide des Siliziums und Silizium-Aluminium-Mischoxide eingesetzt. Die Immobilisierung erfolgt durch Reaktion der Verbindungen der allgemeinen
25 Formel (I) und (II) mit einem anorganischen Oxid und einem aprotischen Lösemittel, bevorzugt in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dabei reagieren die aktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche des Metalloxids mit der Silyl-Gruppe der Verbindungen (I) und (II) unter Bildung einer oder mehrerer kovalenter Si-O-Si-Bindungen und
30 einem Alkohol als Nebenprodukt. Die Reaktionstemperatur beträgt -20 bis +100 °C, bevorzugt 0 bis 60 °C und die Reaktionszeit beträgt 1 Stunde bis 2 Tage, bevorzugt 1 bis 12 Stunden. Die Aufreinigung der immobilisierten Verbindungen kann durch Abfiltrieren des Produktes von der
35 Reaktionslösung mit nachfolgendem mehrmaligen Waschen des Rückstandes mit einem geeigneten Lösemittel erfolgen oder durch Extraktion aller löslichen Komponenten aus dem Reaktionsgemisch. Das

Produkt wird im Vakuum getrocknet bis ein rieselfähiges Pulver erhalten wird.

Die auf anorganischen Oxiden immobilisierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich als immobilisierte Liganden für die Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Komplexe, die Hauptgruppenmetall-Atome, Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten, und als immobilisierte Carben-Liganden in katalytischen Reaktionen bevorzugt in C,C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen verwenden.

4. Beispiele

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren.

Beispiel 1

Synthese von 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden

In einen Kolben werden unter Inertgasatmosphäre 15 ml Tetrahydrofuran, 2.3 mmol 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid und 2.4 mmol Kaliumtertiärbutylat gegeben und 30 Minuten bei 25°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Heptan versetzt und der ausgefallene Feststoff (Kaliumchlorid) wird durch Filtration entfernt. Das Heptan wird im Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt wird als Öl erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.62 – 0.72 (m, 2H, SiCH₂), 1.15 (t, ³J = 7 Hz, 9H, CH₂CH₃), 2.06 (s, 6H, o-C₆H₂Me₂), 2.13 (s, 3H, p-C₆H₂Me), 3.77 (q, ³J = 7.0 Hz, 6H, OCH₂), 4.04 (t, ³J = 7 Hz, 2H, NCH₂), 6.42 – 6.44 (m, 1H, NCHCHN), 6.62 – 6.65 (m, 1H, NCHCHN), 6.76 (s, 2H, C₆H₂Me₃). Das

Signal der NCH_2CH_2 -Protonen wird durch das Signal der Methylprotonen des Mesitylrestes überlagert.

Beispiel 2

5 **Synthese von 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden**

10 In einen Kolben werden unter Inertgasatmosphäre 5 ml Tetrahydrofuran, 1.26 mmol 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid und 1.25 mmol Kalium-*t*-Butylat gegeben und 30 Minuten bei 25°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Heptan versetzt und der ausgefallene Feststoff (Kaliumchlorid) wird durch Filtration entfernt. Das Heptan wird im Vakuum vollständig entfernt. Das Produkt wird als Öl erhalten.

15 ^1H -NMR (C_6D_6): δ 2.10 (s, 6H, $\text{o-C}_6\text{H}_2\text{Me}_2$), 2.14 (s, 3H, $\text{p-C}_6\text{H}_2\text{Me}$), 3.48 (s, 9H, OCH_3), 5.20 (s, 2H, NCH_2), 6.35 (s, 1H, NCH), 6.52 (s, 1H, NCH), 6.77 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 7.27 (d, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.82 (d, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_6H_4).

20 ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 18.7, 21.6 (CH_2CH_3 , $\text{p-C}_6\text{H}_2\text{Me}$, $\text{o-C}_6\text{H}_2\text{Me}_2$), 51.2 (OCH_3), 55.5 (NCH_2), 119.7, 122.0 (NCHCHN), 129.8 (Aryl $\text{C}_{3,5}$), 127.9 (C_6H_4), 136.2 (C_6H_4), 215.1 (NCN). Die quartären Kohlenstoffatome konnten aufgrund von beginnenden Zersetzungsreaktionen nicht eindeutig zugeordnet werden.

Beispiel 3

30 **Immobilisierung von 1-[3-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid auf KG60**

35 In einen Schlenk werden unter Argonatmosphäre 1.5 g (3.77 mmol) 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid, 403 mg (3.60 mmol) Kalium-*t*-Butylat (KO^tBu) und 15 ml THF gegeben und 1h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Heptan aufgenommen. Die Lösung wird vom entstandenen Feststoff mittels Filtration über eine Kanüle in einen zweiten Schlenk überführt, in dem 1.44 g KG 60 vorgelegt werden. Die Mischung wird 3h bei

Raumtemperatur (RT) gerührt. Anschließend wird das KG über eine Fritte abgetrennt, mit Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als freifliegendes Pulver erhalten.

5 Analyse[%] gefunden: C 17.7, H 2.4, N 1.7. Beladung [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C 2.03, N 1.49.

10

15

20

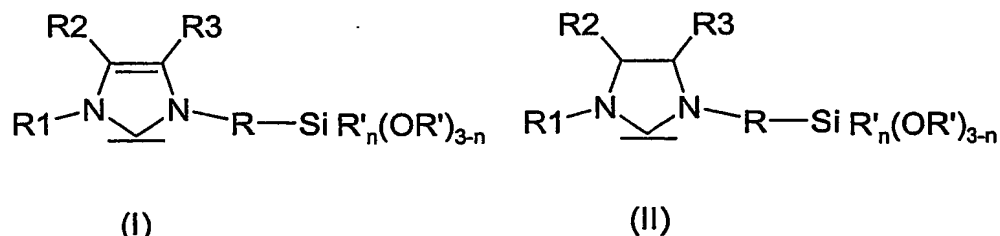
25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II)



worin

- R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr als 30 C-Atomen mit
- A geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C₁-C₂₀-Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine CH₂- oder CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S ersetzt sein kann,
- Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO₂, =NH, =O sein können,
- Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO₂, =NH, =O substituiert sein kann,
- R' unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, mit 1 - 12 C-Atomen,
- R1 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter,
- 35

ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und
 R2 und R3 unabhängig voneinander H, Z, Hal oder A, Ar, AAr, mit
 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene
 Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere
 Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar
 unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe
 Z substituiertes aromatischer Kohlenwasserstoff,
 mit
 Hal F, Cl, Br oder I,
 Z unabhängig von der Position in R1, R2 und R3 Si-, N-, P-, O-
 oder S-Atome aufweisende funktionelle Gruppen, A oder Ar,
 und
 n 0, 1, 2
 bedeuten.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),

worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr
 als 20 C-Atomen

R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger,
 verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter
 C₁-C₇-Alkylrest,

R1 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen,
 worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein
 unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z
 substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter
 oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiertes
 aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter,
 ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder
 mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und

R2 und R3 unabhängig voneinander H, Cl, Br oder
 geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach
 ungesättigter C₁-C₇-Alkylrest,

Z A
 und

n 0

bedeuten und A, Ar und Het die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.

- 5 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),
worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, mit insgesamt nicht mehr
als 20 C-Atomen mit

10 A geradkettiger oder verzweigter, gesättigter, C₁-C₁₂-Alkylrest,
Cycloalkyl mit 3 – 10 C-Atomen oder über eine oder zwei
Alkylgruppe(n) gebundenes C₄-C₂₀-Cycloalkyl,
Ar ein- oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes
Phenyl, wobei Substituenten die Bedeutungen von A annehmen
können und R insgesamt nicht mehr als 20 C-Atome besitzt,

15 R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger,
verzweigter, gesättigter, C₁-C₇-Alkylrest,

R1 A mit der Bedeutung eines unsubstituierten oder durch eine oder
mehrere Gruppen Z substituierten Cycloalkyls,
oder

20 Ar unsubstituierter oder durch Z = A substituierter aromatischer
Kohlenwasserstoff

R2 und R3 unabhängig voneinander H, oder
geradkettiger, verzweigter, gesättigter C₁-C₇-Alkylrest,

Z A
und

25 n 0

bedeuten und A und Ar die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen
haben.

- 30 4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),
worin

R' unabhängig von der Stellung im Molekül
Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.- oder
tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C₅H₁₀-),
35 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-),
1-Ethylpropyl (-C₅H₁₀-), Hexyl (-C₆H₁₂-), 1-, 2-, 3- oder

4-Methylpentyl ($-C_6H_{12}-$), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ($-C_6H_{12}-$), 1- oder 2-Ethylbutyl ($-C_6H_{12}-$), 1-Ethyl-1-methylpropyl ($-C_6H_{12}-$), 1-Ethyl-2-methylpropyl ($-C_6H_{12}-$), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ($-C_6H_{12}-$), Heptyl, oder Octyl bedeutet.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),

worin

R A, Ar, A-Ar,

mit

A geradkettiger, gesättigter C_1 - C_{12} -Alkylrest,

C_3 - C_9 -Cycloalkyl oder

Ar Phenyl, unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Z = A substituiert

R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger oder verzweigter gesättigter, C_1 - C_4 -Alkylrest,

R1 A mit der Bedeutung eines Cycloalkyls, oder

Ar unsubstituierter oder ein- oder mehrfach durch Z = A substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff

R2 und R3 H,

und

n 0

bedeuten und A und Ar die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin

R Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.- oder tert.-Butyl, 1,2-Cyclopropyl, 1,2- oder 1,3-Cyclobutyl, 1,2- oder 1,3-Cyclopentyl, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, ferner 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl, Methylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Phenyl, Benzyl ($-CH_2C_6H_4-$), Toly ($-C_6H_3(CH_3)-$), $-C_6H_2(CH_3)_2-$, $-CH_2C_6H_2(CH_3)_2-$, $-CH_2C_6H_4CH_2-$, $-CH_2C_6H_2(CH_3)_2CH_2-$ Trimethylphenyl, Naphthyl,

R' Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.- oder

tert.-Butyl,
 R3 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cylopentyl, Cyclohexyl,
 Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl,
 Furanyl,
 5 Phenyl, Benzyl, Toly, Trimethylphenyl, 2,4,6-Methylphenyl
 (Mesityl) , Triisopropylphenyl, Naphthyl

R1, R2 und R4 H, Methyl, Ethyl

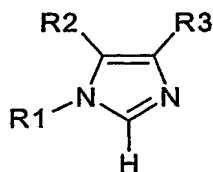
n 0

bedeuten.

- 10
7. 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 15 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 20 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 25 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 30 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 35 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden

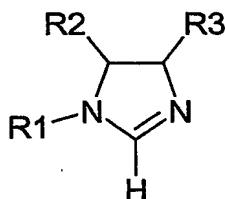
- 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 5 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 10 1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 15 1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 20 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden
 25 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden
 30 1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 35 1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
 als Verbindungen gemäß Anspruch 1.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), dadurch gekennzeichnet, dass ein substituiertes Imidazol der allgemeinen Formel (III)



(III)

bzw. ein substituiertes 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (IV)

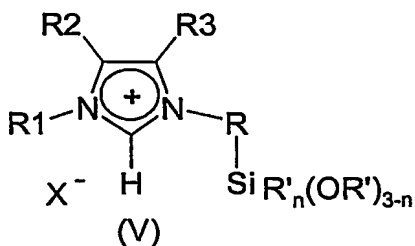


(IV)

mit einem Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel

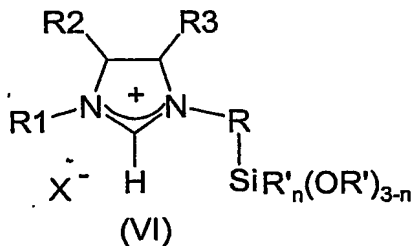


gegebenenfalls in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel zu Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen der allgemeinen Formel (V)



(V)

bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze der allgemeinen Formel (VI)



wobei in den allgemeinen Formeln R, R', R1, R2 und R3 die Bedeutungen der vorhergehenden Ansprüche annehmen können und X⁻ ein Anion aus der Gruppe F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ sein kann, umgesetzt wird und

die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) oder (VI), entweder direkt in dem erhaltenen Reaktionsgemisch oder nach erfolgter Abtrennung und gegebenenfalls Aufreinigung, mit einer Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), Metallhydride (MH), Metallamide (MNH₂), und/oder Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel, das gegebenenfalls bereits zur Durchführung der vorherigen Umsetzung zugesetzt worden ist, zu den Carbenen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II) umgesetzt werden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Isolierung und Reinigung der Carbene der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II), nachdem gegebenenfalls gebildete feste Nebenprodukte durch Filtration entfernt worden sind, die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgetrennt werden und das Rohprodukt durch Extraktion aufgereinigt und gegebenenfalls durch Kristallisation rein dargestellt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) mit einem Metallalkoholat MOR oder mit NH₃/NaH als Base zu einem Carben der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) umgesetzt wird, wobei ein inertes Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Hexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Petrolether, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform

oder Dichlormethan; Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan; Glykolether wie Ethylenglykoldimethylether (Diglyme); Ketone wie Aceton oder Butanon; Ester wie Ethylacetat oder Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet wird.

5

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) mit einem Metallalkoholat MOR als Base in einen Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol oder Xylol; Petrolether, der chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethylen, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Dichlormethan, der Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan umgesetzt werden

10

15

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) mit KO^tBu als Base zu Carbenen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) umgesetzt werden.

20

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II) die Edukte Imidazoliumsalz [(V) bzw. (VI)] und Base in einem stöchiometrischen Verhältnis in einem Bereich zwischen 1:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:1.2 eingesetzt werden, und die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre, bestehend aus einem Gas, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff und Argon, durchgeführt wird, wobei die Temperatur in einem Bereich von -78°C bis $+100^\circ\text{C}$, vorzugsweise von -40°C bis $+60^\circ\text{C}$ und ganz bevorzugt zwischen 0°C und 30°C gehalten wird.

25

30

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Edukte Imidazoliumsalz [(V) bzw. (VI)] mit einer Base zu Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II) innerhalb einer Reaktionszeit von einer

35

Minute bis 6 Stunden, vorzugsweise von fünf Minuten bis 2 Stunden und ganz bevorzugt innerhalb von 10 Minuten bis 1 Stunde erfolgt.

- 5 15. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoff für die Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II).
- 10 16. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Komplexliganden für die Herstellung immobilisierbarer N-heterozyklischer Carben-Komplexe, die Hauptgruppenmetall-Atome, Seltenerdmetall-Atome und Übergangsmetallatome enthalten.
- 15 17. Verwendung als Ausgangsstoff zur Herstellung von immobilisierbaren Katalysatoren oder immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Katalysator-Liganden.
- 20 18. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.
- 25 19. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysator-Liganden in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden, bevorzugt in C,C-Kupplungsreaktionen, Oligomerisierungen Hydrierungen, Hydroformylierung, Aminierungen, Oxidationen und Reduktionen.
- 30 20. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Reaktionsmedien oder als Lösungsmittel in organischen oder metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.
- 35 21. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Lösungsmittel in 2-Phasen-Reaktionen.
22. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoffe für immobilisierte Reaktionsmedien.

23. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Separationsmedien zur Auftrennung von Stoffgemischen und als Medium zur Aufreinigung von Reaktionsprodukten (Scavenger-Funktion).

5

10

15

20

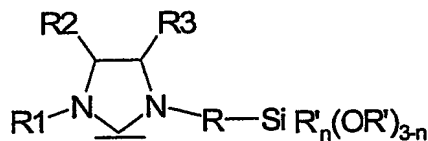
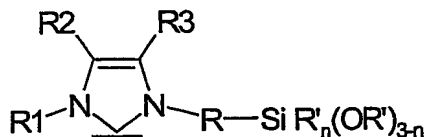
25

30

35

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft immobilisierbare N-heterozyklische Carbene der allgemeinen Formeln (I) und (II)



die eine $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ tragende Gruppe an einem der beiden Stickstoff-Atome des Heterozyklus enthalten. Gegenstand der Erfindung ist auch die Immobilisierung dieser Verbindungen auf Oberflächen anorganischer Oxide. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung sowohl der ungeträgerten als auch der immobilisierten Verbindungen als Liganden für immobilisierbare und immobilisierte Katalysatoren.

15

20

25

30

35